

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-126157

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

B01J 19/08

C01B 13/11

H01T 19/00

(21)Application number : 05-120870

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 22.04.1993

(72)Inventor : KAMIYA ICHIRO
SHINJO RYOICHI
MURAKAMI TAKESHI
NISHIOKA YUKIKO
HARADA MINORU

(30)Priority

Priority number : 04130170 Priority date : 23.04.1992 Priority country : JP

(54) ELECTRIC DISCHARGE REACTION DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a long durable electric discharge reaction device with stable performance which is free electrode wear resulting from high density electric discharge and contamination of a reaction product by a harmful substance as well as is capable of generating a high concentration of ozone.

CONSTITUTION: The electric discharge reaction device is composed of a dielectric present between a high voltage electrode 3 and a grounded electrode 4 to generate a silent discharge and/or a creeping discharge between the dielectric 2 and the high voltage electrode 3, and/or between the dielectric 2 and the ground electrode 4. Thus the substance is allowed to undergo a reaction in a discharge space 1. A metal material which is highly corrosion-resistant against the substance in the discharge space 1 and a reaction product there and also can be used for anodic oxidation coating, is used as an electrode material in a part which comes in contact with an electric discharge in the discharge space 1. The part which comes in contact with the electric discharge in the discharge space 1 is coated by an anodic oxidation treated film. In addition, a highly pure or pure, significantly corrosion-resistant and chemically stable substance film is formed tightly on said anodic oxidation treated film within said applicable range.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-126157

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 19/08	C	9151-4G		
C 0 1 B 13/11	G	9152-4G		
H 0 1 T 19/00		7509-5G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

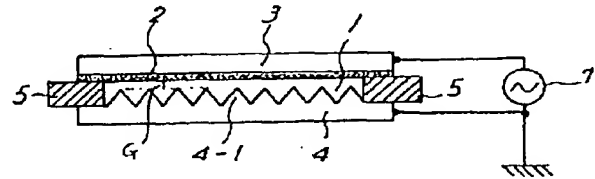
(21)出願番号	特願平5-120870	(71)出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22)出願日	平成5年(1993)4月22日	(72)発明者	神谷 一郎 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内
(31)優先権主張番号	特願平4-130170	(72)発明者	新莊 良一 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内
(32)優先日	平4(1992)4月23日	(72)発明者	村上 武司 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 熊谷 隆 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 放電反応装置

(57)【要約】

【目的】 高密度放電に対して電極の消耗がなく、反応生成物中の有害物質による汚染もないクリーンで高濃度なオゾンが発生でき、且つ性能が安定し更に寿命の長い放電反応装置を提供する。

【構成】 高圧電極3と接地電極4の間に誘電体2を介在させ、誘電体2と高圧電極3及び／又は接地電極4の間に無声放電及び／又は沿面放電を発生させ、放電空間1内で、物質を反応させる放電反応装置において、放電空間1内の放電に接する部分の電極材料に放電空間1内の物質に及び反応生成物に対して十分な耐蝕性を持ち且つ陽極酸化被覆処理のできる金属材料を用い、放電空間1内の放電と接触する部分を陽極酸化処理被膜で被覆し、更に同範囲で該陽極酸化処理被膜の上に高純度或るいは純粋で耐蝕性に優れ且つ化学的に安定した物質の被膜を密着形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高压電極と接地電極の間に誘電体を介在させ、該誘電体と前記高压電極及び／又は前記接地電極の間に無声放電及び／又は沿面放電を発生させ、該放電空間内で、該放電空間内を通過又は該放電空間内に保有する物質を反応させる放電反応装置において、少なくとも前記放電域内の放電に接する部分の電極材料に前記放電空間内の物質に及び反応生成物に対して十分な耐蝕性を持ち且つ陽極酸化被覆処理のできる金属材料を用い、少なくとも前記放電域内の放電と接触する部分を前記陽極酸化被覆膜で被覆し、更に同範囲で該陽極酸化被覆膜の上に高純度或いは純粋で耐蝕性に優れ且つ化学的に安定した物質の被膜を密着形成したことを特徴とする放電反応装置。

【請求項 2】 前記被膜に高純度或いは純粋な石英 (SiO_2) 又はセラミックスあるいは金属を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の放電反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無声放電及び／又は沿面放電を発生させ、該放電空間内で物質を反応させる放電反応装置に関するものである。

【0002】

【従来技術】 この種の放電反応装置はオゾン発生装置やイオン発生装置に利用されており、特にオゾン発生装置には最も一般的に利用されている。高压電極と接地電極の間に誘電体を介在させ、高压電極又は接地電極と誘電体の間に無声放電又は沿面放電を起させるオゾン発生装置等に用いられる放電反応装置には下記に示すような種々の形式及び構造のものがある。

【0003】 図 1 乃至図 5 はそれぞれ現在提案され、実用化されている代表的な放電反応装置の概略構造を示す図である。図 1 乃至図 5 において、2 は誘電体、3 は高压電極、4 は接地電極、5 は図 1、図 2、図 4、図 5 においては高压電極 3 と接地電極 4 とを誘電体 2 を介して絶縁する絶縁体であり、該絶縁体 5 は同時に放電部を外部と遮断し放電空間 1 を形成するシール材としての作用も果たしている。6 は図 3 において、外部との絶縁を行い、放電空間 1 を形成する絶縁・シール壁である。また、7 は高压電極 3 と接地電極 4 に接続され、交流高電圧を印加し、放電空間 1 内で放電を発生させるための高電圧交流電源である。

【0004】 図 1 の放電反応装置は、誘電体 2、2 を両電極 3、4 の表面に配置した場合で、放電空間 1 において両誘電体 2、2 の間で無声放電が発生する。ちなみに、図 1 の放電反応装置においては、高压電極 3 も接地電極 4 も放電空間 1 内に露出していない。

【0005】 図 2 の放電反応装置の基本的構造は、図 1 と同じであるが、誘電体 2 を一方の接地電極 4 の表面に配置し、もう一方の高压電極 3 はその放電空間 1 内にそ

の表面を露出している。図 2 の放電反応装置においては、高压電極 3 と誘電体 2 の間で無声放電が発生する。

【0006】 図 4 の放電反応装置の基本的構造は図 2 の放電装置と同じであるが、誘電体 2 を一方の高压電極 3 の表面に配置し、もう一方の接地電極 4 は比較的低い電圧で高密度の放電を達成するため、接地電極 4 に土手状の突起 4-1 を設けている。誘電体 2 の表面とこの接地電極 4 の突起 4-1 の先端との間の最小ギャップ G は通常 0.5 mm 以下と小さくなっている。図 4 の放電反応装置において、放電は無声放電であるが、突起 4-1 の先端部分では沿面放電が発生し、両放電の複合放電となる。

【0007】 図 5 の放電反応装置は誘電体 2 を高压電極 3 と接地電極 4 の間に設置し、放電空間 1 を高压電極 3 と誘電体 2 の間及び誘電体 2 と接地電極 4 の間の 2 箇所に設けている。図 5 の放電反応装置において、それぞれの放電空間 1 の高压電極 3 と誘電体 2 の間及び接地電極 4 と誘電体 2 の間で無声放電が発生する。

【0008】 図 3 の放電反応装置は、接地電極 4 の上面に誘電体 2 を配置し、該誘電体 2 の上面に前記接地電極 4 及び誘電体 2 より小さい高压電極 3 を配置し、更にその上に放電空間 1 を設けている。図 3 の放電反応装置において、放電は高压電極 3 と誘電体 2 の間で放電空間 1 を介して沿面放電が発生する。なお、ここで高压電極 3 と接地電極 4 を入れ替えたものもある。

【0009】 また、放電反応装置に使用する誘電体の放電空間内に露出していない側の表面に固着されている高压電極及び／又は接地電極には、Ag、Ag-Pd 合金、Au、又は Mo-Mn 合金の膜が使用されることが多い。

【0010】 なお、ここでは基本構造を平板型の断面図として示しているが、勿論円筒型としたもの、接地電極 4 と高压電極 3 との位置を交換したものもある。また、電極形状や配置等についても種々のものがある。

【0011】 同一形状、同一寸法（放電面積も一定）の放電反応装置において、その性能の向上、例えばオゾン発生量と濃度を上げるには、投入電力密度（単位放電面積当たりの投入電力量）を上げて高密度な無声放電又は沿面放電（以下無声放電で代表する）を発生させる必要がある。その電気的因子として種々のものがあるが特に放電反応装置の静電容量の値が重要であり、とりわけ高密度な無声放電を発生させるには誘電体の静電容量 C が大きいほど良い。

【0012】 誘電体の単位面積当たりの静電容量 C は次式で表される。

$$C = \epsilon / t$$

ここで、 ϵ : 誘電体の誘電率、 t : 誘電体の厚さ

上記式からもわかるように静電容量 C を大きくするには、誘電体 2 の誘電率を大きくするか又は誘電体 2 の厚さ t を薄くする必要がある。誘電率 ϵ は誘電体固有のも

のであり現在多く用いられているセラミックスは9以上の値を示し、実用上これに勝るものはあまりないと言える。この為、厚さ t を薄くすることにより電力密度を上げる方法がとられるが、厚さを薄くすると耐電圧の減少、強度不足、製作上の困難更には放電によるスパッタリング現象等による減肉が生じ、誘電体の寿命を短くする等の問題があり実用上は0.1mm~1mmの厚さが必要と考えられるが、一般的には特に0.5mm以上の最低厚さを必要とする。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】図1の放電反応装置は2枚の誘電体2を両極側に配置しているため厚さ t が2倍となりこのため誘電体2の静電容量は半分となり投入電力密度を容易に上げることが難しく、発生オゾン濃度及び発生量を上げるに必要な高密度無声放電を発生させるのが難しい。従って、図2の構造では小型で高性能の放電反応装置は望めない。

【0014】図2乃至図5に示す構造の放電反応装置は誘電体2が1枚であるから、誘電体2の静電容量の点では有利である。しかしながら図2乃至図5に示す放電反応装置は図からわかるように電極のいずれか一方又は両方が放電空間1内に露出しており、放電もこの露出した電極（高圧電極3、接地電極4）表面と誘電体2との間で発生する。このことから電極材料は無声放電及びオゾンの侵食に耐える必要があり、放電密度が比較的低い場合はオーステナイト系ステンレス鋼か又は放電密度が高い場合にはタングステン或いはチタンが電極材料として用いることが多い。

【0015】図2乃至図5において、放電空間1内に露出している高圧電極3又は接地電極4又は両電極3、4の表面は酸化力の強い高濃度オゾンと高密度のイオン、プラズマの混合場にさらされるので、電極が消耗し、電極物質が酸化物のような形態で反応生成物（オゾンガス）中へ混入し汚染すると共に、上記電極への再付着や誘電体2への付着を起し、電極の消耗と相乗して性能低下をもたらす。同時に放電空間1の内壁を汚染する。この現象は放電密度を大きくするに従って増加する傾向にある。また、電極の材質によっては、オゾンガスを使用する側に対して有害な物質を含むオゾンガスを発生する汚染源となることも多い。

【0016】近年、オゾン発生装置の性能向上に伴い、半導体製造プロセスへの利用が広がりつつあり、高濃度で不純物を含まないクリーンなオゾンを得られるオゾン発生装置の要求が高まっている。半導体製造プロセスにおいては、特にアルカリ金属やアルカリ土類金属及び重金属、即ちNa、K、Mg、Fe、Cu、Cr、Ni等による金属汚染を嫌う。しかしながら電極材料には電気的特性の良い（電気伝導度及び熱伝導度が大きく加工しやすい）金属材料を使用する必要があり、このような金属を使用した場合その金属自体が半導体製造プロセスに

有害なものであったり又構成物質に上記アルカリ金属やアルカリ土類金属及び重金属を含んでいる場合、電極の腐蝕や消耗に伴って有害な汚染を引き起こし、発生するオゾンガスを使用することが不可能であった。

【0017】これに対処するため、高濃度オゾンに強い耐蝕性を持ち、放電によって電極を消耗するスパッタリング現象に対しても強い耐性を持つ純度の高いアルミナ（ Al_2O_3 ）や石英（ SiO_2 ）をCVD、イオンプレーティング、スパッタリング等の成膜手法を用いて薄い被膜を前記金属表面に形成する手段が提案されている。

【0018】しかしながら、本願発明者が実験した結果、純度が高く、無欠陥の被膜を形成するには充分な膜厚を得られずその膜厚は数 μm のオーダーであった。この被膜を形成した電極を用いて高密度無声放電を発生させ運転した結果、数十~百数十時間で被膜の剥離を生じ被膜の役割をなさなかった。

【0019】上記実験に利用した電極は、金属電極に高純度のアルミナ（ Al_2O_3 ）と石英（ SiO_2 ）及び窒化珪素（ Si_3N_4 ）を数 μm （1~3 μm ）の厚さにそれぞれスパッタリングの手法を用いて被覆したものである。剥離した部分を観察した結果、被覆された膜の厚さが薄いことも一つであるが、最も重要な要因は金属面と被膜との間の密着力が放電及び熱膨張差に充分耐えられなかったことであることがわかった。

【0020】なお、アルミニウムは不純物として他のアルカリ金属やアルカリ土類金属に比較して、半導体製造プロセスにおいて、比較的問題とならないが、発生するオゾンガス中のアルミニウムの量はアルミニウムを基材とする電極の侵蝕の観測のために分析している。この分析結果、検出されるアルミニウムの量が少なければ、アルミニウム電極及びその表面の陽極酸化被膜を高純度のアルミニウム材及びその陽極酸化材で構成することにより、オゾンガス中に含まれる不純物（アルミニウム材中に含まれている不純物）は更に少なくなり、該不純物による汚染は問題にならない。

【0021】本発明は寿命が長く、検出されるNa、K、Mg、Fe、Cu、Cr及びNi等がppbオーダー以下のクリーンなオゾンが生成できる放電反応装置を提供することを目的とする。

【0022】また、本発明は寿命が長く且つ集積度が64Mビット又はそれ以上の256Mビットの半導体製造プロセスに使用するクリーンなオゾン、即ち検出されるNa、K、Mg、Fe、Cu、Cr及びNi等がppt以下のオゾンが生成できる放電反応装置を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は、高圧電極と接地電極の間に誘電体を介在させ、誘電体と高圧電極及び／又は接地電極の間に無声放電及び／又は沿面放電を発生させ、放電空間内で、放電

空間内を通過又は放電空間内に保有する物質を反応させる放電反応装置において、少なくとも放電域内の放電に接する部分の電極材料に放電空間内の物質に及び反応生成物に対して十分な耐蝕性を持ち且つ陽極酸化被覆処理のできる金属材料を用い、少なくとも放電域内の放電と接触する部分を前記陽極酸化処理被膜で被覆し、更に同範囲で該陽極酸化処理被膜の上に高純度或いは純粋で耐蝕性に優れ且つ化学的に安定した物質の被膜を密着形成したことを特徴とする。

【0024】前記被膜に高純度或いは純粋な石英 (SiO_2) 又はセラミックス或いは金属を用いたことを特徴とする。

【0025】

【作用】上記のように放電と接触する部分の電極表面の陽極酸化処理被膜の上に高純度或いは純粋な耐蝕性に優れた化学的に安定した石英 (SiO_2) 又はセラミックス又は金属の物質の被膜を密着形成したので、この陽極酸化処理被膜が電極金属表面と石英 (SiO_2) 又はセラミックス又は金属被膜の間の中間層となる。この中間層は電極母材を陽極酸化処理して形成したものであるから、電極母材との固着、密着力が強く、その表面硬度が高く、さらにその上に形成される石英 (SiO_2) 又はセラミックス又は金属の物質との被膜に熱膨張率が近く、密着力も増すので、石英 (SiO_2) 又はセラミックス又は金属被膜が長時間の放電運転しても剥離することがない。

【0026】

【実施例】

【実施例1】以下、本発明の実施例を説明する。本実施例の放電反応装置の構造は、図2乃至図5に示す放電反応装置と同一であるのでその説明は省略する。高圧電極3には誘電体2の放電空間1に露出する反対側の表面に厚さ約 $10\mu\text{m}$ の Ag 膜をメタライズにより形成しこれを高圧電極3として用いている。

【0027】誘電体2として純度99.999%以上の超高純度の単結晶サファイアを厚さ0.65mmの誘電体として用いた。なお、該単結晶サファイアを厚さ通常0.1~1mmの厚さが考えられるが、加工、強度等の問題を考慮すると0.5mm以上、最適値0.6~0.7mmにするのが良い。ここで超高純度の誘電体を用いた理由は、反応生成ガス中の不純物の分析に当って誘電体からの影響を避けるためと、オゾン濃度10vol%以上の高濃度を得るためであり、実用上は高純度石英ガラス及び高純度アルミナセラミックス他、誘電体からの汚染防止の処置を施したものであれば差しつかえない。上記誘電体2を用い、電流密度が大きくとれ、且つ高いオゾン濃度が得られる図4に示す構造の放電反応装置を試作した。

【0028】上記試作した放電反応装置においては、前記誘電体2に相対して放電を発生させる側となる接地電

極4の材質には陽極酸化被覆処理が可能な材質の中で、特に電気伝導度及び熱伝導度が高いという電気的特性に優れ、加工が容易で入手性が容易な工業用純アルミニウム ($\text{Al}99.99\%$) を用いた。更に、放電域内の表面に次の陽極酸化被膜処理を行った。

【0029】前記陽極酸化被覆処理は硬質アルマイトでその厚さは30~60 μm である。該アルマイトの表面硬度はおおよそマイクロビッカースで $\text{HV}=350\sim400$ 以上であり、熱膨張係数 (線膨張係数) は母材アルミニウムの $23\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ に対して $5\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ である。

【0030】上記硬質アルマイト被膜の上にスパッタリングの手法を用いて高純度の石英 (SiO_2) 及びアルミナ (Al_2O_3)、窒化珪素 (Si_3N_4) のセラミックスを厚さ2.5 μm の厚さで被膜した。それぞれの熱膨張係数はおおよそ石英 (SiO_2) では $0.5\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ 、アルミナ (Al_2O_3) では $7.8\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ 、窒化珪素 (Si_3N_4) では $2\sim 3\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ であり、電極母材であるアルミニウムに比べアルマイト層の熱膨張係数は石英 (SiO_2) 及びアルミナ (Al_2O_3)、窒化珪素 (Si_3N_4) のセラミックスのそれに非常に近い値となっている。

【0031】ここで、 SiC 、 Si については特にテストしていないが、これらは被膜形成において、前記の3つとの差がなくまた熱膨張係数についても SiC で $3.5\sim 5.5\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ 、 Si については $2.8\sim 7.3\times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ であり大差がない。本実施例ではスパッタリングの手法を用いてアルマイト層の上に上記材質の被膜を形成しているがCVD、イオンプレーティング等の手法を用いても良い。

【0032】上記硬質アルマイト被膜上に形成する被膜の材料として、金でもよい。金は最も安定した物質であり、又電気的特性も良い。また、蒸着による密着性に優れ、厚さ5 μm 以上を蒸着すればよく、特に半導体用を使用する放電反応装置においては、蒸着された金自体が非常に純度が高いので、原料ガスによる表面が汚染しない最も適した被膜材料の一つと考えられる。また、本実施例では蒸着法を用いたがメッキ法でもよい。

【0033】上記放電反応装置において、誘電体2と接地電極4の間でおおよそ $15\sim 20\text{Kw}/\text{m}^2$ の高密度な無声放電をさせ、原料酸素を放電空間1内に供給し、いずれにおいても10vol%以上の高濃度のオゾンガスが得られた。生成されたオゾンガスを主にアルカリ金属やアルカリ土類金属や重金属であるNa, K, Mg, Fe, Cu, Cr, NiとAlの各元素について原子吸光分析にて調べた結果、pptオーダでは検出限界以下で検出できなかった。ここでAlの分析を行ったのは接地電極4を構成する材料としてAlを用いたからである。

【0034】次に、数百時間連続運転後開放して接地電極4表面及び放電空間1内壁を観察し調査したが全く異

7

常が見つからなかった。性能についてもこの運転期間中10vol%の安定したオゾン濃度が安定して得られた。

【0035】なお、上記実施例では、図4に示す構造の放電反応装置について述べたが、図2、図3及び図5においても、略同じ結果が得られる。また、上記実施例では図2乃至図5に示す平板型構造の放電反応装置を例に説明したが、本発明の放電反応装置はこれに限定されるものではなく、勿論円筒型でもよく、また接地電極、高压電極の位置を交換してもよい。更に、電極形状、配置等についても適宜組み合わせてもよい。

【0036】【実施例2】上記構成の放電反応装置において、高压電極3と接地電極4とをつなぎ替え（即ち、高压電極3を接地し高压電極3と接地電極4との間の高電圧交流電源7を接続）て、誘電体2と接地電極4との間で上記と同様の無声放電を発生させ、放電空間1内に酸素原料を供給した場合も、発生したオゾンガスの純度と濃度は上記実施例1の場合し同一であった。

【0037】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば下記のような優れた効果が得られる。

(1) 放電反応装置の放電域内の放電に接する部分の電極材料に耐蝕性に優れ、陽極酸化被覆処理が可能な金属材料を用い、その表面に陽極酸化被膜を施し、更にその上に高純度或いは純粋な耐蝕性に優れた、化学的に安定した物質を被覆形成することにより、この最上部に成

8

膜された被膜の膜厚がその成膜純度を保ち、無欠陥を得るために制限があっても密着力を上げることができ、高密度の無声放電を長時間に渡って行っても容易に剥離することがない。

【0038】(2) 電極の消耗を防ぎ有害な物質がその反応生成物中へ混入し汚染することがないから、半導体製造プロセスに要求される高濃度で有害となる不純物を含まないクリーンなオゾンが発生するオゾン発生装置に好適な放電反応装置となる。

【0039】(3) また、長時間の運転においても安定した性能確保が可能となり、同時に長寿命化が実現し、放電反応装置の信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】放電反応装置の概略構造例を示す図である。

【図2】放電反応装置の概略構造例を示す図である。

【図3】放電反応装置の概略構造例を示す図である。

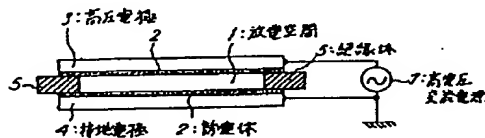
【図4】放電反応装置の概略構造例を示す図である。

【図5】放電反応装置の概略構造例を示す図である。

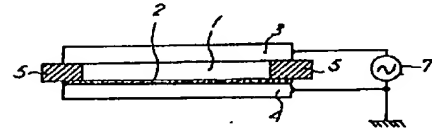
【符号の説明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 放電空間 |
| 2 | 誘電体 |
| 3 | 高压電極 |
| 4 | 接地電極 |
| 5 | 絶縁体 |
| 6 | 絶縁・シール壁 |
| 7 | 高電圧交流電源 |

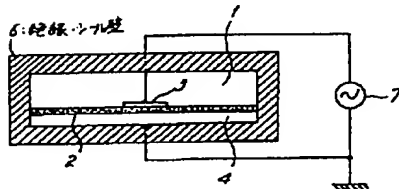
【図1】



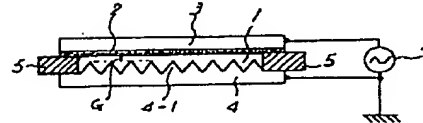
【図2】



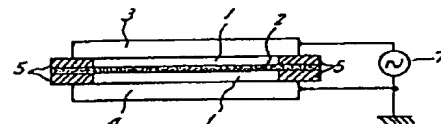
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 西岡 由紀子
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72)発明者 原田 稔
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内